

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08077832 A**(43) Date of publication of application: **22.03.96**

(51) Int. Cl.

**H01B 5/14  
G02F 1/1333  
G09F 9/30  
H01B 13/00  
H04N 5/65**(21) Application number: **06208972**(22) Date of filing: **01.09.94**(71) Applicant: **CATALYSTS & CHEM IND CO LTD**(72) Inventor: **HIRAI TOSHIHARU  
KOMATSU MICHIO**

**(54) BASE MATERIAL WITH TRANSPARENT  
CONDUCTIVE COVERING, ITS MANUFACTURE,  
AND DISPLAY DEVICE WITH THIS BASE  
MATERIAL**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To improve antireflection performance and electromagnetic shielding effect by forming a transparent covering of low refractive index, after applying specific embrocation for a transparent conductive fine particle layer on a base material and drying it.

**CONSTITUTION:** Metal fine particles of 2 to 200nm in mean grain size and transparent conductive inorganic oxide fine particles or colored conductive fine particles, as necessary, and matrix formation component are distributed in water and/or organic solvent so that embrocation for metal fine particle layer formation of concentration of 15wt.% or less is obtained. After this embrocation is applied on a base material and dried at ambient temperature-10°C, it is heat-treated at 150°C or

more as necessary so that a transparent conductive fine particle layer of 50 to 2000nm in thickness is formed. Transparent covering of 100 to 300nm in thickness is formed on this conductive fine particle layer so that the base material with the transparent conductive covering of surface resistance  $10^2$  to  $10^2 \Omega/\text{square}$  can be obtained.

**COPYRIGHT: (C)1996,JPO***Translate*

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-77832

(43) 公開日 平成8年(1996)3月22日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 5/14		A		
G 0 2 F 1/1333	5 0 0			
G 0 9 F 9/30	3 7 0 Z	7426-5H		
H 0 1 B 13/00	5 0 3 B			
H 0 4 N 5/65				

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-208972

(22) 出願日 平成6年(1994)9月1日

(71) 出願人 000190024

触媒化成工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番2号

(72) 発明者 平井 俊晴

福岡県北九州市若松区北浜町13番2号 触

媒化成工業株式会社若松工場内

(72) 発明者 小松 通郎

福岡県北九州市若松区北浜町13番2号 触

媒化成工業株式会社若松工場内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 透明導電性被膜付基材、その製造方法および該基材を備えた表示装置

(57) 【要約】

【目的】 反射防止性能に優れ、しかも電磁遮蔽効果に優れた透明導電性被膜付基材、その製造方法およびこのような透明導電性被膜付基材で構成された前面板を備えた表示装置を提供する。

【構成】 平均粒径2～200nmの金属微粒子からなる透明導電性微粒子層が基材上に形成され、前記微粒子層上に該微粒子層よりも屈折率の低い透明被膜が形成されている透明導電性被膜付基材、前記金属微粒子を水および/または有機溶媒中に分散してなる塗布液を基材上に塗布・乾燥して透明導電性微粒子層を形成し、次いで前記微粒子層上に該微粒子層よりも屈折率の低い透明被膜を形成する透明導電性被膜付基材の製造方法、および前記透明導電性被膜付基材を前面板に用いた表示装置。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均粒径 2～200 nm の金属微粒子からなる透明導電性微粒子層が基材上に形成され、前記微粒子層上に該微粒子層よりも屈折率の低い透明被膜が形成されていることを特徴とする透明導電性被膜付基材。

【請求項 2】 前記微粒子層がさらに金属微粒子以外の導電性微粒子を含有してなることを特徴とする請求項 1 に記載の透明導電性被膜付基材。

【請求項 3】 前記微粒子層がさらにマトリックスを含有していることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の透明導電性被膜付基材。

【請求項 4】 前記マトリックスがシリカからなることを特徴とする請求項 3 に記載の透明導電性被膜付基材。

【請求項 5】 平均粒径が 2～200 nm である金属微粒子を水および／または有機溶媒中に分散してなる透明導電性微粒子層形成用塗布液を、基材上に塗布・乾燥して透明導電性微粒子層を形成し、次いで前記微粒子層上に該微粒子層よりも屈折率の低い透明被膜を形成することを特徴とする透明導電性被膜付基材の製造方法。

【請求項 6】 前記塗布液が、さらに金属微粒子以外の導電性微粒子を含有していることを特徴とする請求項 5 に記載の透明導電性被膜付基材の製造方法。

【請求項 7】 前記塗布液が、さらにマトリックス形成成分を含有していることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の透明導電性被膜付基材の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の透明導電性被膜付基材で構成された前面板を備え、透明導電性被膜が該前面板の外表面に形成されていることを特徴とする表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、透明導電性被膜付基材および該基材を前面板として備えた表示装置に関し、さらに詳しくは反射防止性能に優れ、しかも電磁遮蔽効果に優れた透明導電性被膜付基材、その製造方法およびこのような透明導電性被膜付基材で構成された前面板を備えた表示装置に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 従来から、陰極線管、蛍光表示管、液晶表示板などの表示パネルのような透明基材の表面の帯電防止および反射防止を目的として、これらの表面に帯電防止機能および反射防止機能を有する透明被膜を形成することが行われている。

【0003】 このような帯電防止と反射防止の機能を備えた透明基材を得る方法として、透明基材の表面に、まず、帯電防止機能を有する高屈折率の導電性被膜を形成し、この被膜の上に、さらにこの被膜より低屈折率の透明被膜を形成する方法が知られている。

【0004】 たとえば、特開平 5-290634 号公報には、基材上に透明導電性被膜を形成し、次いでこの透

明導電性被膜上に、この透明導電性被膜よりも屈折率の低い透明被膜を形成する透明導電性被膜付基材の製造方法、およびこのような方法で得られた帯電防止・反射防止膜付基材が開示されている。このうち、前記透明導電性被膜は、導電性物質としてアンチモンがドーブされた酸化錫の微粉末を含む塗布液から形成されている。

【0005】 また、特開平 5-341103 号公報には、導電性物質を含む電導性塗膜を基材上に形成し、この電導性塗膜上に特定の珪素化合物から誘導される反射防止膜を形成することによって得られた反射防止性、帯電防止性に優れた導電性被膜付基材が開示されている。また、この公報には、前記導電性物質として、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属などの過塩素酸塩、チオシアン塩、トリフルオロメチル硫酸塩、ハロゲン化塩などの無機化合物からなる電解質、または酸化錫系微粒子、酸化インジウム系微粒子などのような透明導電性無機酸化物微粒子が例示されているが、導電性無機酸化物微粒子が好ましいと記載されている。

【0006】 ところで、最近、陰極線管 (CRT) などから放出される電磁波が人体に及ぼす影響が問題とされ、従来の帯電防止、反射防止の機能に加えてこれらの電磁波および電磁波の放出に伴って形成される電磁場を遮蔽することが望まれている。

【0007】 これらを遮蔽する方法の一つとして、陰極線管などの表示パネルの前面板の表面に、上述した帯電防止性被膜と同様の導電性被膜を形成する方法が知られている。

【0008】 しかし、従来の帯電防止のみを目的とした導電性被膜は、少なくとも  $10^5 \Omega/\square$  程度の表面抵抗を有していれば充分であるのに対し、電磁遮蔽用の導電性被膜は、 $10^2 \sim 10^4 \Omega/\square$  のような低い表面抵抗を有することが必要である。

【0009】 このように表面抵抗の低い導電性被膜を従来の Sb ドープ酸化錫または Sn ドープ酸化インジウムのような導電性酸化物を含む塗布液を用いて形成しようとすると、従来の帯電防止性被膜の場合よりも膜厚を厚くしなければならない。

【0010】 そこで、透明基材の表面に導電性物質として、このような Sb ドープ酸化錫または Sn ドープ酸化インジウムを含む塗布液を用いて電磁遮蔽効果を示す導電性被膜を形成し、さらにその上に低屈折率の被膜を積層して形成して、電磁遮蔽と反射防止の機能を有する透明積層被膜を形成しようとすると、上述したような塗布液から形成された導電性被膜は 1.5～2.0 という高屈折率を有しているため、その上に積層される低屈折率の被膜と合わせて反射防止効果を発現するように導電性被膜の光学的膜厚を設計するためには、導電性被膜の実際の膜厚を 100～200 nm 程度にしなければならない。しかし、この程度の膜厚では電磁遮蔽効果を発揮するのに十分な表面抵抗を得ることはできない。

10

20

30

40

50

【0011】上述した特開平5-290634号公報および特開平5-341103号公報でも、導電性被膜の膜厚は、たとえば0.1 $\mu$ M(100nm)程度と薄く、したがって、積層被膜の表面抵抗は10<sup>7</sup> $\Omega$ /□程度であり、電磁遮蔽の機能を有するとはいい難い。

【0012】

【発明の目的】本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、反射防止性能に優れ、しかも10<sup>2</sup>~10<sup>4</sup> $\Omega$ /□の表面抵抗を有し、電磁遮蔽効果に優れる透明導電性被膜付基材、その製造方法、およびこのような透明導電性被膜付基材で構成された前面板を備えた表示装置を提供することを目的としている。

【0013】

【発明の概要】本発明に係る透明導電性被膜付基材は、平均粒径2~200nmの金属微粒子からなる透明導電性微粒子層が基材上に形成され、前記微粒子層上に該微粒子層よりも屈折率の低い透明被膜が形成されていることを特徴としている。

【0014】本発明に係る透明導電性被膜付基材の製造方法は、平均粒径が2~200nmの金属微粒子を水および/または有機溶媒中に分散してなる透明導電性微粒子層形成用塗布液を、基材上に塗布・乾燥して透明導電性微粒子層を形成し、次いで前記微粒子層上に該微粒子層よりも屈折率の低い透明被膜を形成することを特徴としている。

【0015】本発明に係る表示装置は、上記のような透明導電性被膜付基材で構成された前面板を備えていることを特徴としている。

【0016】

【発明の具体的説明】

#### 透明導電性被膜付基材

まず、本発明に係る透明導電性被膜付基材について具体的に説明する。

【0017】本発明に係る透明導電性被膜付基材では、平均粒径2~200nm、好ましくは5~100nmの金属微粒子からなる透明導電性微粒子層が、ガラス、プラスチック、金属、セラミックなどからなる平板、立体物、フィルムなどの基材上に形成されている。

【0018】本発明で用いられる金属微粒子としては、平均粒径が上記範囲内にあれば特に制限はなく、例えばAu、Ag、Pt、Pd、Rh、Cu、Fe、Ni、Co、Sn、In、Ti、Al、Taなどの金属微粒子が挙げられる。

【0019】これら金属微粒子の平均粒径が200nmを越える場合には、金属による光の吸収が大きくなり、このために粒子層の光透過率が低下すると同時にヘーズが大きくなる。このような被膜付基材を、例えば陰極線管の前面板として用いると、表示画像の解像度が低下する。

【0020】また、これら金属微粒子の平均粒径が2n 50

m未満の場合には粒子層の表面抵抗が急激に大きくなるため、本発明の目的を達成しうる程度の低抵抗値を有する被膜を得ることができない。

【0021】本発明では、透明導電性微粒子層は、平均粒径が上記範囲内にある金属微粒子のみで構成されていてもよく、また、このような金属微粒子に加えて金属微粒子以外の導電性微粒子、少量の添加剤、例えば有機又は無機の染料または顔料を含有していてもよい。

【0022】金属微粒子以外の導電性微粒子としては、公知の透明導電性無機酸化物微粒子あるいはカーボンなどの着色導電性微粒子を用いることができる。透明導電性無機酸化物微粒子としては、例えば酸化錫、Sb、FまたはPがドーピングされた酸化錫、酸化インジウム、SnまたはFがドーピングされた酸化インジウム、酸化アンチモン、低次酸化チタンなどが挙げられる。

【0023】透明導電性微粒子層が金属微粒子以外の導電性微粒子を含有する場合、前記金属微粒子と同様に、これらの導電性微粒子の平均粒径は2~200nmであることが好ましい。

【0024】特に透明導電性微粒子層に金属微粒子に加えて透明導電性無機酸化物微粒子を含有させると、透明導電性微粒子層を金属微粒子のみで構成した場合に比較して透明性に優れた透明導電性微粒子層を基材上に形成することができる。また、このように透明導電性微粒子層に金属微粒子以外の導電性微粒子を含有させた場合には、透明導電性微粒子層を高価な金属微粒子のみで構成した場合に比較して安価な透明導電性被膜付基材を製造することができる。

【0025】これら透明導電性微粒子層は、導電性微粒子のバインダーとして作用するマトリックスを含んでもよい。このようなマトリックスとしては、公知のマトリックスを採用することができ、例えばアルコキシシランなどの有機珪素化合物を加水分解して得られる重縮合物から得られるシリカなどが挙げられる。また、マトリックスとして塗料用合成樹脂を用いることもできる。

【0026】透明導電性微粒子層に含有される金属微粒子以外の導電性微粒子およびマトリックスの量は、帯電防止能のみを付与する場合、電磁遮蔽能をも付与する場合に応じて、10<sup>10</sup> $\Omega$ /□以下の表面抵抗が得られる範囲内で任意に調整され、また、それぞれの種類、透明導電性微粒子層に含有される金属微粒子の金属種、平均粒径、透明導電性微粒子層の厚さ、透明導電性微粒子層上に形成される透明被膜の材質、厚さに応じて異なり、一概に特定できるものではない。しかし、電磁遮蔽効果が発現できる10<sup>2</sup>~10<sup>4</sup> $\Omega$ /□の表面抵抗を有する透明導電性被膜付基材を得る場合には、透明導電性微粒子層に含まれている金属微粒子以外の導電性微粒子は金属微粒子1重量部当たり、4重量部以下であることが望ましく、またマトリックスの含有量は全導電性微粒子1重

量部当たり0.2重量部以下であることが望ましい。

【0027】透明導電性微粒子層の膜厚は、この透明導電性微粒子層の屈折率が、通常、1.6~2.5であることを考慮すると、透明導電性被膜付基材が優れた反射防止効果を発揮するためには50~200nmの範囲にあることが望ましい。

【0028】上記のような透明導電性微粒子層を有する透明導電性被膜付基材は、 $10^{10}\Omega/\square$ 以下の広い範囲の表面抵抗を有しており、このうち、 $10^2\sim 10^4\Omega/\square$ の表面抵抗を有する透明導電性被膜付基材は、電磁遮蔽効果に優れている。したがって、この $10^2\sim 10^4\Omega/\square$ の表面抵抗を有する透明導電性被膜付基材で陰極線管の前面板などを構成した場合、これにより、従来、前面板などから放出された電磁波、およびこのような電磁波の放出に伴って生じる電磁場を遮蔽することができる。

【0029】本発明に係る透明導電性被膜付基材は、上記透明導電性微粒子層上にさらにこの微粒子層よりも屈折率の低い透明被膜が形成されている。この透明被膜は、例えば上記マトリックスと同様、被膜形成後の屈折率が1.45のシリカなどで形成することができる。また、この透明被膜は、フッ化マグネシウムなどの低屈折率材料で構成された微粒子、さらに必要に応じて、透明被膜の透明度および反射防止性能を阻害しない程度に少量の導電性微粒子および/または添加剤、例えば染料または顔料を含んでもよい。

【0030】上記のような透明被膜は、透明導電性微粒子層よりも屈折率が小さく、反射防止性能に優れた透明導電性被膜付基材を提供する上で充分な大きさの透明導電性微粒子層との屈折率差を有している。

【0031】この透明被膜の膜厚は、透明導電性被膜付基材が優れた反射防止効果を発揮するためには100~300nmの範囲にあることが望ましい。本発明に係る透明導電性被膜付基材は、上記のような透明導電性微粒子層と透明被膜とを備え、基材上に透明導電性微粒子層が形成され、この透明導電性微粒子層上に透明被膜が形成されており、電磁遮蔽をする上で必要な $10^2\sim 10^4\Omega/\square$ の表面抵抗を有し、かつ可視光領域および近赤外領域で充分な反射防止性能を有するように調整することが可能である。このように表面抵抗および反射防止性能が調整された透明導電性被膜付基材を、電磁波が放出される陰極線管などの表示装置の前面板に用いると、電磁波、および電磁波の放出に伴って生じる電磁場を遮蔽することができる上、前面板からの反射光が防止できる。

【0032】透明導電性被膜付基材の製造方法

次いで、上記のような本発明に係る透明導電性被膜付基材の製造方法について説明する。

【0033】上記のような透明導電性被膜付基材は、基材上に平均粒径2~200nmの金属微粒子からなる透明導電性微粒子層を形成し、次いでこの微粒子層上に該

微粒子層よりも屈折率の低い透明被膜を形成することによって製造される。

【0034】上記のような透明導電性微粒子層は、基材上に平均粒径が2~200nm、好ましくは5~100nmの金属微粒子を水および/または有機溶媒中に分散してなる透明導電性微粒子層形成用塗布液を塗布・乾燥することによって形成されうる。

【0035】前記透明導電性微粒子層形成用塗布液中には、必要に応じて上述したような金属微粒子以外の導電性微粒子および/またはマトリックス形成成分、さらに必要に応じて少量の添加剤、例えば染料または顔料を含んでいる。

【0036】このうち、導電性微粒子については、金属微粒子を含めて粉末状、あるいは水などの分散媒に分散したゾル状態で用いられる。金属微粒子、金属微粒子以外の導電性微粒子、マトリックス形成成分の配合量は、既に説明した通りである。すなわち、基材上に形成された透明導電性微粒子層に含まれている金属微粒子量1重量部当たり、金属微粒子以外の導電性微粒子が4重量部以下となり、マトリックスの含有量が全導電性微粒子1重量部当たり0.2重量部以下となるような量で、本発明で用いられる透明導電性微粒子層形成用塗布液中に金属微粒子、金属微粒子以外の導電性微粒子、マトリックス形成成分および添加剤が含まれていることが望ましい。

【0037】本明細書中で、マトリックス形成成分とは導電性微粒子などのような粒状成分のバインダーとして機能する成分をいい、例えばマトリックスがシリカである場合、加水分解重縮合性有機珪素化合物またはシリカゾルなどを意味する。

【0038】また、加水分解重縮合性有機珪素化合物としては、下記式〔I〕で表されるアルコキシシラン：



(式中、Rは、ビニル基、アリール基、アクリル基、炭素原子数1~8のアルキル基、水素原子またはハロゲン原子であり、R'は、ビニル基、アリール基、アクリル基、炭素原子数1~8のアルキル基、 $-C_2H_4OC_nH_{2n+1}$  ( $n=1\sim 4$ ) または水素原子であり、aは、0~3の整数である) が挙げられる。

【0039】このようなアルコキシシランを具体的に例示すると、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラオクチルシラン、メチルトリメチルシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0040】上記マトリックス形成成分としては、例えば上記アルコキシシランの1種または2種以上を用いることができる。なお、上記アルコキシシランを、例えば

水-アルコールなどの混合溶媒中で硝酸、塩酸、酢酸などの酸の存在下で加水分解すると、アルコキシシランの加水分解物が重縮合したシリカ重合体を得られる。

【0041】上記のようなアルコキシシランの加水分解は、

酸/ $\text{SiO}_2 = 0.0001 \sim 0.05$  (重量/重量)

および

水/ $\text{SiO}_2 = 4 \sim 16$  (モル・モル)

(上記式中、 $\text{SiO}_2$  は、アルコキシシランを $\text{SiO}_2$  に換算した値である。)の条件下で行うことが好ましい。

【0042】本発明で用いられる透明導電性微粒子層形成用塗布液を調製する際には、金属微粒子の分散媒として水および/または有機溶媒が用いられ、この分散媒中に上述したような金属微粒子、さらに必要に応じて金属微粒子以外の導電性微粒子、その他の添加剤、マトリックス形成成分が添加される。

【0043】このうち、有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール、エチレングリコール、ヘキシレングリコールなどのアルコール類、酢酸メチルエステル、酢酸エチルエステルなどのエステル類、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、アセト酢酸エステルなどのケトン類などが挙げられ、これらのうちの1種または2種以上が用いられる。

【0044】本発明で用いられる透明導電性微粒子層形成用塗布液中の固形分濃度、すなわち透明導電性微粒子層を形成する成分の濃度は、塗布液の流動性、塗布液中の金属微粒子などのような粒状成分の分散性などの点から、15重量%以下であることが好ましい。なお、透明導電性微粒子層形成用塗布液中にマトリックス形成成分が含まれている場合、このマトリックス形成成分の濃度は、前記固形分濃度の一部であり、例えば、マトリックス形成成分がテトラエトキシシランである場合、マトリックス形成成分の濃度は $\text{SiO}_2$  濃度に換算した値である。

【0045】また、本発明で用いられる透明導電性微粒子層形成用塗布液では、塗布液中に存在するアルカリ金属イオン、アンモニウムイオンおよび多価金属イオンなどの陽イオン、ならびに鉍酸などの無機陰イオン、酢酸、蟻酸などの有機陰イオンのイオン濃度の合計量が、塗布液中に含まれる全固形分100g当り10ミリモル以下であることが好ましい。このような透明導電性微粒子層形成用塗布液では、塗布液中に含まれている粒状成分、特に導電性微粒子の分散状態が良好となり、凝集粒子を

ほとんど含んでいない塗布液が得られる。この塗布液中での粒状成分の単分散状態は、透明導電性微粒子層の形成過程でも維持され、この結果、粒状成分が単分散している透明導電性微粒子層が基材上に形成できる。すなわち、上記のようなイオン濃度の低い塗布液から形成された透明導電性微粒子層には凝集粒子は観察されない。このように上記のようなイオン濃度の低い塗布液から形成された透明導電性微粒子層では金属微粒子などの導電性微粒子を良好に分散させることができるので、透明導電性微粒子層中で導電性微粒子が凝集している場合に比較して、より少ない導電性微粒子で同等の導電性を有する透明導電性微粒子層を提供することが可能である。また、粒状成分同士の凝集に起因すると思われる点欠陥および厚さむらのない透明導電性微粒子層を基材上に形成することができる。

【0046】上記のようなイオン濃度の低い塗布液を得るための脱イオン処理の方法は、最終的に塗布液中に含まれているイオン濃度が上記のような範囲になるような方法であれば特に制限されないが、好ましい脱イオン処理の方法としては、塗布液の原料として用いられる粒状成分の分散液および/またはマトリックス形成成分を含む液、およびそれぞれの液から調製された塗布液のいずれかを陽イオン交換樹脂および/または陰イオン交換樹脂と接触させる方法、あるいはこれらの液のいずれかに限外ろ過膜を用いて液を洗浄処理する方法などが挙げられる。

【0047】基材上に透明導電性微粒子層を形成する際には、上記のような透明導電性微粒子層形成用塗布液を基材上に塗布・乾燥して透明導電性微粒子層を形成するあらゆる方法を採用することができる。例えば、このような方法として、透明導電性微粒子層形成用塗布液を基材上にディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、フレキソ印刷法などの方法で塗布し、次いで得られた塗膜を乾燥する方法などが挙げられる。この塗膜の乾燥は、通常、常温 $\sim 90^\circ\text{C}$ でなされ、さらに塗布液中にマトリックス形成成分が含まれている場合には、乾燥後の塗膜を $150^\circ\text{C}$ 以上に加熱処理することが好ましい。

【0048】さらに、塗布液中にマトリックス形成成分が含まれている場合には、必要に応じて、上記塗布工程または乾燥工程の後に、あるいは乾燥工程中に、未硬化のマトリックス形成成分を含む透明導電性微粒子層に可視光線よりも波長の短い電磁波を照射するか、あるいは該透明導電性微粒子層をマトリックス形成成分の硬化反応を促進するガス雰囲気中に晒すことにより、透明導電性微粒子層中に含まれるマトリックス形成成分の硬化が促進され、透明導電性微粒子層の硬度が高められることがある。このガス処理は、前記加熱処理の後に行ってもよい。

【0049】このようなマトリックス形成成分の硬化を

10

20

30

40

50

促進するために照射する電磁波としては、マトリックス形成成分の種類に応じて紫外線、電子線、X線、 $\gamma$ 線などが用いられる。例えば紫外線硬化性マトリックス形成成分の硬化を促進するためには、例えば、発光強度が約  $250\text{ nm}$  と  $360\text{ nm}$  とにおいて極大となり、光強度が  $10\text{ mW}/\text{m}^2$  以上である高圧水銀ランプを紫外線源として用い、 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$  以上のエネルギー量の紫外線が照射される。

【0050】また、マトリックス形成成分のなかには、アンモニア、オゾンなどの活性ガスで硬化が促進されるマトリックス形成成分がある。このようなマトリックス形成成分を含む透明導電性微粒子層を、ガス濃度が  $100\sim100,000\text{ ppm}$ 、好ましくは  $1000\sim10,000\text{ ppm}$  であるような硬化促進性ガス雰囲気下で  $1\sim60$  分処理することによってマトリックス形成成分の硬化を大幅に促進することができる。

【0051】本発明では、以上のようにして基材上に透明導電性微粒子層を形成した後、この透明導電性微粒子層上に、さらにこの層よりも屈折率の低い透明被膜が形成される。

【0052】この透明被膜の形成方法としては、特に制限はなく、この透明被膜の材質に応じて、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの乾式薄膜形成方法、あるいは上述したようなディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、フレキソ印刷法などの湿式薄膜形成方法を採用することができる。

【0053】上記透明被膜を湿式薄膜形成方法で形成する場合には、上述したようなマトリックス形成成分が透明被膜形成成分として水または有機溶媒に溶解または分散されている透明被膜形成用塗布液を用いることができる。

【0054】さらに、透明被膜形成用塗布液中には、上述したようにフッ化マグネシウムなどの低屈折率材料で構成された微粒子、必要に応じて、透明被膜の透明度および反射防止性能を阻害しない程度に少量の導電性微粒子および/または添加剤、例えば染料または有機または無機の顔料を含んでいてもよい。

【0055】この場合、上述したような脱イオン処理を透明被膜形成用塗布液に施して塗布液中に含まれているイオン濃度を上述した範囲内に低減させると、透明被膜中で粒状成分の分散性が良好となり、厚さにむらのない透明被膜を提供することが可能となる。

【0056】上述したような透明被膜を湿式薄膜形成方法で形成する場合、マトリックス形成成分を含む前記透明導電性微粒子層形成用塗布液から透明導電性微粒子層を形成する場合と同様にして透明導電性微粒子層上に形成することができる。

【0057】さらに、基材上に形成された透明導電性微粒子層を約  $40\sim90^\circ\text{C}$  に予熱し、この温度を維持しな

がら透明導電性微粒子層上に前記透明被膜形成用塗布液をスプレー法で塗布し、その後、上述したような加熱処理を行うと、被膜の表面にリング状の凹凸が形成され、ギラツキの少ないアンチグレアな透明導電性被膜付基材が得られる。

#### 【0058】表示装置

以上のようにして製造された透明導電性被膜付基材のうち、電磁遮蔽をする上で必要な  $10^2\sim10^4\ \Omega/\square$  の表面抵抗を有し、かつ可視光領域および近赤外領域で十分な反射防止性能を有する透明導電性被膜付基材は、表示装置の前面板として用いられる。

【0059】本発明に係る表示装置は、ブラウン管 (CRT)、蛍光表示管 (FIP)、プラズマディスプレイ (PDP)、液晶ディスプレイ (LCD) などのような電氣的に画像を表示する装置であり、上記のような透明導電性被膜付基材で構成された前面板を備えている。

【0060】従来の前面板を備えた表示装置を動作させると、前面板に画像が表示されると同時に電磁波が前面板から放出され、この電磁波が観察者の人体に影響を及ぼすが、本発明に係る表示装置では、前面板が  $10^2\sim10^4\ \Omega/\square$  の表面抵抗を有する透明導電性被膜付基材で構成されているので、このような電磁波、およびこの電磁波の放出に伴って生じる電磁場を効果的に遮蔽することができる。

【0061】また、表示装置の前面板で反射光が生じると、この反射光によって表示画像が見難くなるが、本発明に係る表示装置では、前面板が可視光領域および近赤外領域で十分な反射防止性能を有する透明導電性被膜付基材で構成されているので、このような反射光を効果的に防止することができる。

【0062】さらに、ブラウン管の前面板が、本発明に係る透明導電性被膜付基材で構成され、この透明導電性被膜のうち、透明導電性微粒子層、その上に形成された透明被膜の少なくとも一方に少量の染料または顔料が含まれている場合には、これらの染料または顔料がそれぞれに固有な波長の光を吸収し、これによりブラウン管から放映される表示画像のコントラストを向上させることができる。

#### 【0063】

【発明の効果】本発明に係る透明導電性被膜付基材は、透明基材上に透明導電性微粒子層が形成され、さらにこの透明導電性微粒子層上に透明導電性微粒子層よりも低屈折率の透明被膜が形成されている。

【0064】本発明によれば、透明導電性微粒子層が導電性物質として金属微粒子を含有しており、このため、膜厚を薄くしても、従来の導電性酸化物のみを含有する被膜よりも表面抵抗が低い微粒子層を形成することができ、したがって、この導電性微粒子層の上に低屈折率の透明被膜を形成することにより、電磁遮蔽効果に優れるとともに反射防止効果に優れた透明導電性被膜付基材を

提供することができる。

【0065】さらに、本発明で用いられる透明導電性微粒子層形成用塗布液中に含まれる陽イオン、陰イオンなどのイオン濃度を極微量に調整した場合には、塗布液中の導電性微粒子の分散状態が極めて良好となり、この良好な導電性微粒子の分散状態が導電性微粒子層の形成過程でも維持され、微粒子の凝集は起こらない。

【0066】その結果、導電性微粒子が均一に分散された微粒子層が形成できるので、従来よりも塗布液中の導電性微粒子の濃度を薄くしても、同等の導電性を有する微粒子層を得ることができる。

【0067】このようにして、本発明によれば、 $10^2 \sim 10^4 \Omega/\square$ の表面抵抗を有し、かつ、反射防止性能に優れた透明導電性被膜付基材を提供することができる。また、本発明に係る表示装置は、上記のような表面抵抗および反射防止性能に優れた透明導電性被膜付基材が前面板に用いられているので、反射防止効果に優れると同時に、電磁波および電磁場遮蔽効果に優れている。

【0068】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0069】

【製造実施例】

#### a) 導電性微粒子分散液

本実施例で用いた金属微粒子のコロイド溶液と金属微粒子以外の導電性微粒子の分散液を下記表1に示す。

【0070】このうち、Au、Ag、Pdのコロイド溶液は、それぞれ真空冶金(株)製のコロイド溶液であり、Rhのコロイド溶液は次の方法で調製した。メタノール・水混合溶媒(メタノール40重量部/水60重量部)に金属Rh換算で2重量%になるように3塩化ロジウムを加え、さらにポリビニルアルコールを金属Rh1重量部当たり0.01重量部加えて、還流器付フラスコで

90℃の温度で5時間加熱してRhのコロイド溶液を得た。

【0071】Sbドーブ酸化錫( $\text{Sb-SnO}_2$ )微粒子、Snドーブ酸化インジウム( $\text{Sn-In}_2\text{O}_3$ )微粒子および導電性カーボン(東海カーボン(株)製)を用いて下記表1に示す混合微粒子分散液を調製した。

【0072】このうち、Sbドーブ酸化錫微粒子、Snドーブ酸化インジウム微粒子については、次のようにして調製した。

#### 10 Sbドーブ酸化錫微粒子

錫酸カリウム333gと吐酒石69.5gを純水1019gに溶解した水溶液を調製した。この水溶液を、50℃に保持された1876gの純水中に12時間かけて添加した。この間、系内のpHを10に維持した。得られたSbドーブ酸化錫水和物分散液からSbドーブ酸化錫水和物を限外膜でろ過し、洗浄した後、乾燥し、次いで空气中で550℃の温度で3時間焼成することによりSbドーブ酸化錫微粒子を得た。

#### Snドーブ酸化インジウム

20 硝酸インジウム79.9gを水686gに溶解して得られた溶液と、錫酸カリウム12.7gを10重量%水酸化カリウム溶液に溶解して得られた溶液とを調製した。

【0073】これらの溶液を、50℃に保持された1000gの純水に2時間かけて添加した。この間、系内のpHを11に保持した。得られたSnドーブ酸化インジウム水和物分散液からSnドーブ酸化インジウム水和物をろ別して洗浄した後、乾燥し、次いで空气中で350℃の温度で3時間焼成し、さらに空气中で600℃の温度で2時間焼成することによりSnドーブ酸化インジウム微粒子を得た。

【0074】

【表1】



表 1

微粒子 No.	微粒子の 種類	混合比 (wt/wt)	平均粒径 (Å)	固形分 濃度 (%)	溶 媒
P-1	Au	-	1,000	30	トルエン
P-2	Ag	-	1,000	30	トルエン
P-3	Pd	-	1,000	30	トルエン
P-4	Rh	-	800	2	メタノール / 水 (40/60)
P-5	Sb-SnO <sub>2</sub> / Sn-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10/90	900	20	メタノール / 水 (40/60)
P-6	Sn-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / C	90/10	1,200	20	メタノール
P-7	Sb-SnO <sub>2</sub> / Sn-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / C	30/60/10	600	20	メタノール / 水 (40/60)

【0075】 b) マトリックス形成成分を含む液の調製  
正珪酸エチル (SiO<sub>2</sub> : 28重量%) 50g、エタノール194.6g、濃硝酸1.4gおよび純水34gの混合溶液を室温で5時間攪拌してSiO<sub>2</sub> 濃度5重量%のマトリックス形成成分を含む液を調製した。

c) 透明被膜 (上層) 形成用塗布液の調製

上記マトリックス形成成分を含む液に、エタノール/ブタノール/ジアセトンアルコール/イソプロパノール

(2:1:1:5重量混合比)の混合溶媒を加え、SiO<sub>2</sub> 濃度1重量%の透明被膜形成用塗布液を調製した。

d) 透明導電性微粒子層形成用塗布液の調製

表1に示す金属微粒子のコロイド溶液、導電性微粒子混合物の分散液と、マトリックス形成成分を含む液とから表2に示す透明導電性微粒子層形成用塗布液C-1~C

-8を調製した。

【0076】なお、表2に示すそれぞれの塗布液を両性イオン交換樹脂 (三菱化成 (株) 製ダイヤイオン SMNUPB) で脱イオン処理することにより、それぞれの塗布液中のイオン濃度の調整を行った。

【0077】なお、塗布液中のイオン濃度は、次のようにして測定した。アルカリ金属イオン濃度およびアルカリ土類金属イオン濃度は原子吸光法で測定し、その他の金属イオン濃度は発光分光分析法で測定し、アンモニウムイオンおよびアニオンのイオン濃度は電位差滴定法で測定した。

【0078】

【表2】

表 2

塗布液 No.	微粒子分散液		分 散 媒		固形分濃度 (wt%)	イオン濃度 mol/100g
	No.	重量部	種 類	重量部		
C-1	P-1	10	トルエン n-ヘキサン メチルエチルケトン	144 72 24	1.2	0.2
C-2	P-2	10	トルエン n-ヘキサン メチルエチルケトン	144 72 24	1.2	0.3
C-3	P-3	10	トルエン n-ヘキサン メチルエチルケトン	144 72 24	1.2	1.5
C-4	P-4 P-5	50 5	エタノール 水	46.7 65	1.2	3.2
C-5	P-4 P-7 M <sup>1)</sup>	50 2 2.8	メタノール 水	18 27.2	1.5	2.8
C-6	P-1 P-6	10 85	トルエン ブタノール	455 500	1.0	3.6
C-7	P-4 M <sup>1)</sup>	50 2	エタノール 水	44 14	1.0	1.1
C-8	P-7	20	メタノール 水	125 188	1.2	2.9

1) 表2中、Mは前記マトリックス形成成分を含む液を表す。

【0079】

【実施例1～7、比較例1】ブラウン管用パネルガラス(14")の表面を40℃の温度に保持しながら、スピナー法で100rpm、90秒の条件で上記透明導電性微粒子層形成用塗布液C-1～C-8をそれぞれ塗布した。

【0080】次いで、このようにして形成された透明導電性微粒子層上に前記と同様にして上記透明被膜形成用塗布液を塗布し、次いで表3に示す条件で焼成することにより実施例1～7、比較例1の透明導電性被膜付基材

を得た。

【0081】これらの透明導電性被膜付基材の表面抵抗を表面抵抗計(三菱油化(株)製LORESTA)で測定し、反射率を分光光度計(日立製作所(株)製)で測定し、ヘーズをヘーズコンピューター(スガ試験機(株)製)で測定した。

【0082】結果を表3に示す。

【0083】

【表3】

表 3

	塗布液 No.	被膜 焼成 条件	透明導電性被膜付基材		
			表面抵抗 ( $\Omega/\square$ )	反射率 (%)	ヘーズ (%)
実施例1	C-1	160℃ 30分	$8 \times 10^3$	0.2	0.7
実施例2	C-2	200℃ 30分	$2 \times 10^3$	0.1	0.7
実施例3	C-3	200℃ 30分	$3 \times 10^3$	0.1	0.5
実施例4	C-4	160℃ 30分	$1 \times 10^4$	0.4	0.9
実施例5	C-5	160℃ 30分	$3 \times 10^4$	0.8	0.7
実施例6	C-6	160℃ 30分	$9 \times 10^3$	0.4	1.9
実施例7	C-7	160℃ 30分	$2 \times 10^4$	0.8	0.3
比較例1	C-8	200℃ 30分	$2 \times 10^5$	0.6	0.8